

Programmation
Cours
Informatique
Optique
Chimie
Algébre
Travaux Pratiques
Electricité
Physique
Résumés
Corrigés
Mathématiques
Analyse
Diapo
Livres
Exercices
Contrôles Continus
Mécanique
Langues
Thermodynamique
Multimedia
Divers
Travaux Dirigés
Chimie Organique

et encore plus.. sur www.clubnajah.blogspot.com

CLUB NAJAH

UNIVERSITÉ CHOUAIB DOUKKALI
FACULTÉ DES SCIENCES
EL JADIDA

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

SMC5

TRAVAUX DIRIGES

CHIMIE THÉORIQUE

Filières SMC

S5

Pr. S. JORIO

CHAOUKI Bouchaib

Année Universitaire 2014/2015

C.H

SOMMAIRE

Filières SMC 2014/2015

UNIVERSITÉ CHOUAIB DOUKKALI
FACULTÉ DES SCIENCES
EL JADIDA
******
Département de Chimie

Année Universitaire 2014/2015

T.D. DE CHIMIE THÉORIQUE
Série 1

EXERCICE 1 :

Soit les opérateurs : $a = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x + \frac{d}{dx}\right)$ et $a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(x - \frac{d}{dx}\right)$ agissant sur une fonction dérivable x.

1 – donner l'expression du commutateur $\left[\frac{d}{dx}, x\right]$.

2 – Vérifier que $f(x) = e^{-\frac{x^2}{2}}$ est fonction propre de l'opérateur $A = a^+a + \frac{1}{2}$, quelle est la valeur propre correspondante ?

3 – Calculer le commutateur $[a, a^+]$.

EXERCICE 2 :

V(x) étant envisagé comme un opérateur multiplication de la fonction d'onde par V(x). Calculer le commutateur $[V(x),\ p_x]$.

EXERCICE 3 :

Considérons le mouvement d'un électron autour d'un point fixe O, origine d'un trièdre oxyz. Le moment cinétique L de cet électron est $\hat{L} = \hat{r} \wedge \hat{P}$, P désignant le vecteur quantité de mouvement et r le vecteur position.

1 – Quelles sont les composantes Lx, Ly et Lz du vecteur moment cinétique sur les axes ox,oy et oz.

1 – Quelles sont les composantes Lx, Ly et Lz associés en mécanique quantique à ses grandeurs.

2- Ecrire les opérateurs Lx, Ly et Lz associés en mécanique quantique à ses grandeurs.

3- montrer la relation de commutation suivante : $[L^2, L_z] = 0$ sachant que :

$[L_x, L_y] = i\hbar L_z$; $[L_y, L_z] = i\hbar L_x$; $[L_z, L_x] = i\hbar L_y$

4- En coordonnées sphériques on a : $x = r\sin\theta\cos\varphi$; $y = r\sin\theta\sin\varphi$ et $z = r\cos\theta$Montrer que Lz peut être exprimé par la relation : $L_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}$

EXERCICE 4 :

Calculer les éléments de matrices suivants : $\langle 0,0|L_z|0,0\rangle$; $\langle 2,1|L^+|0,0\rangle$; $\langle 2,2|L^{+2}|2,0\rangle$

$\langle p_x|L_z|p_y\rangle$; $\langle p_z|L_x|p_y\rangle$; $\langle p_z|L_y|p_x\rangle$

Sachant que : $p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}[|1,-1\rangle - |1,1\rangle]$

$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}[|1,-1\rangle + |1,1\rangle]$; $p_z = |1,0\rangle$

UNIVERSITÉ CHOUAIB DOUKKALI
FACULTÉ DES SCIENCES
EL JADIDA
******
Département de Chimie

Filière SMC 2014/2015

Année Universitaire 2014/2

T.D. DE CHIMIE THÉORIQUE
Série 2

EXERCICE 1 :

La fonction d'onde d'un électron de l'atome de fer est donné par :

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{2}|3,2,-2\rangle + \frac{1}{2}|3,2,2\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|4,0,0\rangle$$

1 – La fonction Ψ est elle normée ?
2 – Calculer les valeurs moyennes $\langle L^2\rangle$ et $\langle L_z\rangle$.

EXERCICE 2 :

On considère une particule libre de masse m se déplaçant dans un espace unidimensionnel qui est l x'ox.
1 – Écrire l'équation de Schrodinguer pour ce système.
2 – Résoudre cette équation et montrer que dans ce cas le spectre d'énergie est continu.
3 – que deviennent les résultats précédents, si la particule ne peut se déplacer que sur un segme longueur l. Montrer alors que l'énergie est quantifiée.
4 – Quelle est la densité de probabilité de présence de la particule en un point x du segment. En point cette densité est elle maximale.
5 – Pour le niveau fondamental calculer la valeur moyenne de la quantité de mouvement et celle position.

EXERCICE 3 :

Lorsqu' on place un atome dans un champ d'induction magnétique B uniforme dirigé suivan l'atome est perturbé. On montre que si B est assez faible, l'hamiltonien du système noyau-é électron dans le champ peut s'écrire :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} + \frac{e}{2m}\, B.L_z$$

La valeur de e est considérée comme positive.

1. a- montrer que cet hamiltonien admet les même fonctions propres Ψ_{nlm} que cel l'atome non perturbée.

   b- Écrire l'équation de Schrödinger du système et calculer son énergie E connaissan énergie E_0 du système non perturbée.
2. La dégénérescence d'un niveau de l'atome défini par n est –elle levé par l'application champ magnétique ? Prendre le cas n = 1, 2, 3.
3. Sachant que les règles de sélection aux transitions entre deux niveaux pour donne radiation lumineuses imposent Δm = 0, ±1. Exprimer la fréquence ν d'une raie de l'a d'hydrogène de l'atome perturbé en fonction de la fréquence ν_0 d'une raie de l'atom perturbé.

UNIVERSITÉ CHOUAIB DOUKKALI
FACULTÉ DES SCIENCES
EL JADIDA
******
Département de Chimie

Année Universitaire 2014/2015

T.D. DE CHIMIE THÉORIQUE

Série 3

EXERCICE 1

Soit A= L.S , l'opérateur de couplage spin-orbite où L et S sont les opérateurs moment cinétique et de spin du système à un électron.

$$A = \frac{1}{2}(L^+S^- + L^-S^+) + L_zS_z$$

EXERCICE 2

On considère le premier état excité de l'atome d'hélium qui possède la configuration $1s^1 2s^1$.

1- Ecrire en unité atomique l'hamiltonien de l'atome d'hélium. On appellera r_1 et r_2 les distances des électrons 1 et 2 au noyau et la distance $r_{1,2}$ la distance séparent les deux électrons.

2- Soient Ki et Li les orbitales 1s et 2s de l'hélium occupées par l'électron i et $\propto i$ et βi des fonctions de spin de cet électron.
Donner les quatre formes des fonctions d'ondes correspondantes 1s et 2s. Pour deux de ces fonction que l'on appellera Φ_1 et Φ_2 on pourra séparer les fonctions d'espace et de spin. Pour les deux autres $\Phi3$ et $\Phi4$ les fonctions d'espace et de spin ne se séparent pas.

3- Soient S, S_1 et S_2 respectivement le spin total, le spin de l'électron 1 et le spin de l'électron 2. Exprimer S^2 en fonction de S_1S_2, des composantes S_{1z} et S_{2z} de S_1 et S_2 sur l'axe z, des opérateurs escalateurs $S_1^+, S_1^-, S_2^+, S_2^-$.

4- Montrer que Φ_1 et Φ_2 sont des fonctions propres de S^2 tandis que $\Phi3$ et $\Phi4$ ne le sont pas.

5- Montrer que $\Phi3$ et $\Phi4$ ont la même énergie moyenne.

6- Réaliser des combinaisons $\emptyset_3' = \emptyset_3 + \emptyset_4$ et $\emptyset_4' = \emptyset_3 - \emptyset_4$ ne le sont pas.

7- Montrer que les 4 fonctions d'onde Φ_1 , Φ_2 , $\emptyset_3'$ et $\emptyset_4'$ appartiennent à deux états spectroscopiques différents

8- Déterminer les termes spectroscopiques du carbone.

UNIVERSITÉ CHOUAIB DOUKKALI
FACULTÉ DES SCIENCES
EL JADIDA
******
Département de Chimie

T.D. DE CHIMIE THÉORIQUE
Série 4

EXERCICE1

Soit la molécule d'hydrogène. On admet que l'on peut séparer le mouvement des noya de celui des électrons.

1°) On appelle Ψi l'orbitale moléculaire qui décrit les électrons 1 et 2 dont l'état d'énergie La fonction Ψi est solution de l'équation de Schrodinger du système $H\Psi i = E_i\Psi_i$.

- Donner la forme explicite de l'hamiltonien H du système, et montrer que E_i peut être mi sous la forme $E_i = E_A + E_B + E_{AB}$
- Que représentent les termes E_A, E_B et E_{AB} ?

2°) La résolution directe de l'équation de Schrodinger $H_{\Psi i} = E_i\Psi_i$ du système considéré impossible. On est conduit à chercher une solution approchée de cette équation.

On suppose que les électrons 1 et 2 sont décrits par les orbitales 1s des atomes A et B comme ces atomes étaient indépendants. On note a (1) l'orbitale 1s qui décrit l'électron 1 dans l'ato A isolé et b(2) ou la fonction $\varphi_1 = a(1)\,b(2)$ ou la fonction $\varphi_2 = a(2)\,b(1)$ pour tenir com de l'indiscernabilité des électrons 1 et 2. A partir de ces deux orbitales moléculaires ayant forme plus générale :

$$\Psi_1 = C_{11}\varphi_1 + C_{12}\varphi_2$$
$$\Psi_2 = C_{21}\varphi_1 + C_{22}\varphi_2$$

où les C_{ij} sont des coefficients numériques.

On appellera par la suite :

- H_{aa} et H_{bb} les intégrales $H_{aa} = \int\varphi_1 H\varphi_1 dz = H_{bb} = \int\varphi_2 H\varphi_2 dz$
- H_{ab} et H_{ba} les intégrales $H_{ab} = \int\varphi_1 H\varphi_2 dz = H_{bb} = \int\varphi_2 H\varphi_1 dz$
- S l'intégrale $S = \int\varphi_1 H\varphi_2 dz$

- En utilisant la méthode des variations, déterminer en fonction de H_{aa}, H_{ab} et S l'énergi d'un électron occupant l'orbitale moléculaires Ψ_i
- Déterminer les fonction Ψ_i.

3°) Heitler et London ont calculé la valeur de H_{aa}, H_{ab} et S pour différentes valeurs de R
On montre facilement que H_{aa} peut être mis sous la forme $H_{aa} = 2E_H + H_0$
$E_H = -13{,}602$ eV est l'énergie de l'atome d'hydrogène isolé dans l'état fondamental
De même H_{ab} peut être mis sous la forme $H_{ab} = 2\,E_H S + H_1$

- Donner l'expression de H_0 et H_1 en fonction de $\varphi_1\varphi_2$, r_{A1}, r_{B1}, r_{12} et R.

Exprimer les énergies E_1 associée à φ_1 et E_2 associée à φ_2 en fonction de S, E_H, H_0 et H_1.
On donne les valeurs calculées pour S, H_0 et H_1 pour différentes valeurs de R :

R/a0	S	H0 (eV)	H1 (eV)
0.0	1.000	00	00
0.5	0.922	22.100	18.087
1.0	0.737	2.606	-2.440
1.5	0.526	-0.283	-4.397
2.0	0.344	-0.521	-3.268
2.5	0.210	-0.345	-1.979
3.0	0.121	-0.189	-0.987
4.0	0.036	-0.045	-0.276

4°) Calculer la valeur des énergies E_1 et E_2 associées à Ψ_1 et Ψ_2 pour les différentes valeurs de R. Représenter les résultats sur un même graphique.
Quelle valeur de la distance d'équilibre des deux atomes A et B dans la molécule A-B peut-on déduire de ce calcul ? Déterminer la valeur de l'énergie de liaison de la molécule H_2.
On donne à titre indicatif la valeur expérimentale de la distance d'équilibre R_0 = 0.74 Å et la valeur de l'énergie de liaison d = 108.65 Kcal/mole.

EXERCICE 2

1°) Donner la forme analytique des orbitales moléculaires σ_g et σ_u de l'ion moléculaire H_2^+ obtenues par combinaison linéaire des orbitales atomiques ϕA et ÍB, orbitales ls de l'hydrogène centrées respectivement sur A et B.

On exprimera dans l'approximation de Born-Oppenheimer les énergies Eg et Eu de ces deux orbitales en fonction de E0, énergie de l'état fondamental de l'atome d'hydrogène, de R distance des deux noyaux A et B, et de trois intégrales monoélectroniques suivantes :

Intégrale de recouvrement S = $\langle \phi_A / \phi_B \rangle$
Intégrale coulombienne I = $\langle \phi_A / r^{-1}b / \phi_A \rangle$
Intégrale d'échange J = $\langle \phi_A / r^{-1}a / \phi_B \rangle$

2°) Calculer l'intégrale de recouvrement S. On effectuera l'intégration dans un système de coordonnées elliptiques centrées sur A et B. Rappelons que dans un tel système

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R} \qquad 1 < \lambda < \infty$$

$$u = \frac{r_a - r_b}{R} \qquad -1 < \lambda < 1$$

l'élément de volume est donné par : $dV = \frac{R^3}{8}(\lambda^2 - \mu^2)d\lambda du d\varphi$

3) Calculer l'intégrale coulombienne I.
4) Calculer l'intégrale d'échange J.
5) Que deviennent S, I et J quand R tend vers l'infini ?
   Que deviennent S, I et J quand R tend vers zéro ?
6) Calculer S, I et J pour R = 2 distance séparant les deux noyaux dans H_2^+.
7) Déterminer les niveaux d'énergie des deux orbitales g et u par rapport à E_0 énergie de l
   fondamental de l'atome d'hydrogène. Montrer que $/E_u-E_0/$ est supérieur à $/E_g-E_0/$.
8) Calculer l'énergie de dissociation de la molécule H_2^+. Comparer avec la valeur expérimentale 0,102 u.a.

UNIVERSITÉ CHOUAIB DOUKKALI
FACULTÉ DES SCIENCES
EL JADIDA
******
Département de Chimie

Année Universitaire 2014/2015

T.D. DE CHIMIE THÉORIQUE

Série 5

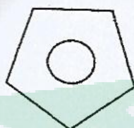
EXERCICE 1

On montre que les racines d'un déterminant séculaire conduisant aux valeurs de l'énergie d'un système π d'un polyène cyclique plan, sont données par :

$$X = -2\cos\frac{2\pi l}{n} \quad \text{où} \quad X = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

n est le nombre d'atomes de carbone du cycle
et l est un entier tel que : $1 \leq l \leq n$

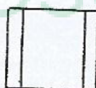
1°) On considère le cycle :



a- Déterminer les niveaux d'énergie des électrons π délocalisés.

b- Déterminer en calculant les énergies de résonance quel édifice est le plus stable parmi les suivants : l'anion $C_5H_5^-$, le radical C_5H_5 ou le cation $C_5H_5^+$. Pour permettre de calculer les énergies de ces systèmes dans l'hypothèse des liaisons localisées on indique que l'énergie d'un électron π de l'éthylène est égale à α + β et l'énergie d'un électron π d'un atome à α.

2°) On considère la molécule de cyclobutadiène,



Déterminer l'énergie de résonance de cette molécule et discuter sa stabilité.

EXERCICE 2

La molécule de biallylène représentée est une molécule plane, les atomes de carbone étant hybridés en sp2 En l'absence de données géométriques expérimentales, on prend toutes les intégrales de liaison βpq égales et α la valeur commune des intégrales coulombiennes α p.

N.B : Les intégrales d'échanges entre deux atomes non liés sont négligées. Les paramètres et α et β ont des valeurs négatives.

1/ Etablir le déterminant séculaire par la méthode de Huckel pour la molécule de biallylène

C.H

2/ Montre que la symétrie de la molécule permet de passer du déterminant d'ordre 6 à Plusieurs déterminants de degré inférieur que l'on écrira.

3/ Déterminer en fonction de α et β les énergies des niveaux moléculaires.

4/ Déterminer les fonctions d'onde.

5/ Calculer les charges électroniques Π et les indices de liaison Π.

EXERCICE 3

Déterminer, par la méthode de Huckel, les charges nettes de chaque atome dans la molécule de formol. En déduire le moment dipolaire en Debye.

On donne : $\alpha_O = \alpha + 0.7\beta$, $\alpha_C = \alpha + 0.2\beta$, $\beta_{CO} = 1.1\beta$, $d_{CO} = 1.22$ angshtrom

EXERCICE 4

La molécule de pyrrole C4H5N,a la forme d'un pentagone dont les côtés sont respectivement :

N1C2 = N1C5 = 1,38 Å
C2C3 = C4C5 = 1,37 Å
C3C4 = 1,43 Å
et les angles :

$C_2N_1C_5 = 108°$
$N_1C_2C_3 = 110°$
$C_2C_3C_4 = 107° 30'$

Les paramètres empiriques de la méthode de Hückel sont pris comme suit :

- Les intégrales coulombiennes sont égales pour les cinq atomes de carbone, soit α leur valeur.
- L'intégrale coulombienne pour l'atome d'azote est α + β. (Cette dernière valeur est proposée par Roberts).
- Les intégrales d'échange entre deux atomes voisons sont toutes égales à β. Les intégrales d'échange entre deux atomes non liés sont négligées.

1°) Etablir le déterminant séculaire introduit dans la méthode de Hückel. Montrer que la symétrie de la molécule permet de passer d'un déterminant d'ordre cinq à deux déterminants de degrés inférieurs.

2°) Déterminer en fonction de α et β les énergies des niveaux moléculaires. Quel est, dans l'état fondamental, l'occupation de ces niveaux.

3°) Calculer les coefficients des OM en précisant à quel niveau d'énergie correspond chacune d'elles.

4°) Calculer la population électronique π associée à chacun des sommets du cycle pour la molécule à l'état fondamental.

5°) Calculer la charge électronique π associée à chacun des sommets du cycle

6°) Calculer l'indice de liaison p de chacune des liaisons du cycle.

VERSITÉ CHOUAIB DOUKKALI
FACULTÉ DES SCIENCES
EL JADIDA
******
Département de Chimie

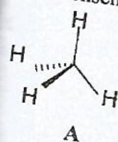
Filières SMC 2014/2015

Année Universitaire 2014/2015

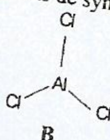
T.D. DE CHIMIE THÉORIQUE
Série 6

ERCICE I

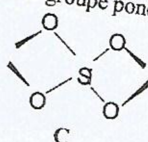
rminer l'ensemble des éléments de symétrie et le groupe ponctuel des molécules, suivantes :



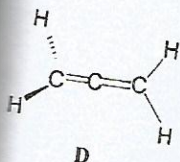
A



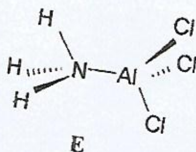
B



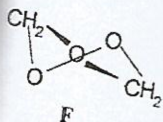
C



D



E



F

RCICE II

upe C3v à 6 éléments de symétrie :

- Établir la table de multiplication de ce groupe
- Quelles sont les classes de symétrie de ce groupe ?